

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-235505

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl. H01L 21/205
C23C 16/18
C23C 16/44
H01L 33/00
H01S 3/18

(21)Application number : 06-320780

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1994

(72)Inventor : OGURA MOTOTSUGU
MANNOU MASAYA

(30)Priority

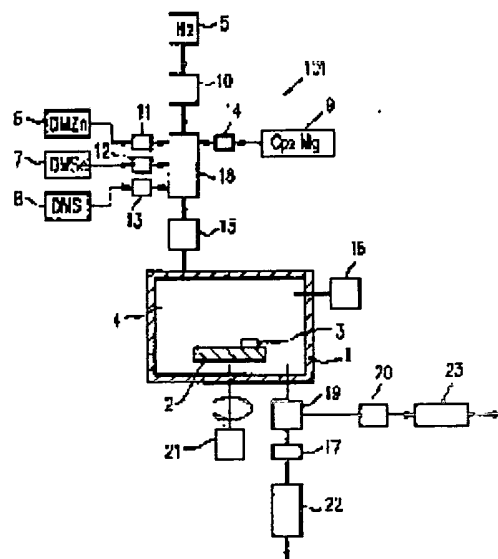
Priority number : 05337783 Priority date : 28.12.1993 Priority country : JP

(54) CRYSTAL GROWTH METHOD OF SEMICONDUCTOR LAYER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the crystalline quality by a method wherein, while sustaining the growing pressure in a growing chamber exceeding one atmospheric pressure, material gasses are decomposed at the position near the surface of a heated substrate so as to epitaxially grow a semiconductor layer on a substrate.

CONSTITUTION: Material gasses are fed from respective cylinders 6-9 so as to show the ratio of component gasses equal to the composition ratio of a semiconductor layer to be grown. Next, the mixed material gasses are fed to a growing chamber 1 through the intermediary of a flow controller 15. Next, the flow controllers 15, 17 are adjusted to maintain the pressure in the growing chamber 1 at about 1-10kg/cm² preferably at about 2-5kg/cm². Next, the gasses from the growing chamber 1 are exhausted to an eliminator 22 through the intermediary of a block valve 19 and the flow controller 17. At this time, sulphur and selenium are hardly eliminated from the grow up semiconductor layer due to the high pressure in the reaction chamber 1. Through these procedures, a high quality semiconductor crystal can be formed on a substrate 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2702889

[Date of registration] 03.10.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235505

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
C 2 3 C 16/18				
	16/44	A		
H 0 1 L 33/00		A		
H 0 1 S 3/18				

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-320780

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(31) 優先権主張番号 特願平5-337783

(32) 優先日 平5(1993)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小倉 基次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 萬瀬 正也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

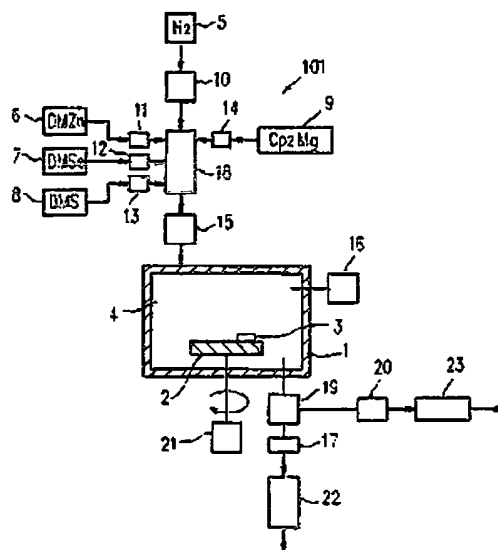
(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

(54) 【発明の名称】 半導体層の結晶成長方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶品質の高い半導体層を成長させる方法を提供する。

【構成】 成長室1のサセプタ2上に基板3をセットし、基板を500℃に加熱する。水素ポンプ5、DMZnポンプ6、DMSeポンプ7、DMSポンプ8、Cp₂Mgポンプ9から流量制御計10～15を用いて適切な混合比率に調節された原料ガスを成長室1へ導入する。流量制御計15及び17を調節し、成長室内の圧力を5kg/cm²に保ちながら原料ガスを基板近傍で分解させ、2n_{0.5}Mg_{0.5}S_{0.5}Se_{0.5}を基板3上にエピタキシャル成長させる。



(2)

特開平7-235505

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体層を構成する元素を含む複数の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の原料ガスを成長室に導入する工程と、該成長室内の成長圧力を1気圧以上に保ちながら、加熱された基板の表面近傍において該原料ガスを分解させることにより、該基板上に該半導体層をエピタキシャル成長させる工程とを包含する、半導体層の結晶成長方法。

【請求項2】 前記半導体層は少なくとも第1及び第2の構成元素からなり、前記加熱された基板の温度において、該第1の構成元素の飽和蒸気圧は該第2の構成元素の飽和蒸気圧よりも高くなっており、該成長圧力を構成する分圧のうち、該第1の構成元素を含む原料ガスの分圧は該第2の構成元素を含む原料ガスの分圧よりも高くなっている、請求項1に記載の半導体層の結晶成長方法。

【請求項3】 前記半導体層を1気圧以下の低圧に保ちながら加熱した場合、前記半導体層を構成する元素の少なくとも1つが該半導体層から実質的に脱離して該半導体層が分解を始める分解温度以上の温度で前記基板を加熱する、請求項1または2に記載の半導体層の結晶成長方法。

【請求項4】 前記半導体層はⅢ-Ⅴ族化合物半導体、Ⅲ-Ⅴ族半導体及びカルコパイライト系半導体のうちの一つを含む、請求項1から3のいずれかに記載の半導体層の結晶成長方法。

【請求項5】 前記構成元素の1つにセレン及び硫黄の少なくとも一方を含む、請求項4に記載の半導体層の結晶成長方法。

【請求項6】 前記構成元素に窒素を含む、請求項4に記載の半導体層の結晶成長方法。

【請求項7】 第1の半導体層を構成する元素を含む複数の第1の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第1の原料ガスを成長室内へ導入する工程と、該成長室の圧力を第1の成長圧力を保ちながら、第1の温度に加熱された基板の表面近傍において該第1の原料ガスを分解させることにより、該基板上に該第1の半導体層をエピタキシャル成長させる工程と、第2の半導体層を構成する元素を含む複数の第2の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第2の原料ガスを該成長室内へ導入する工程と、該成長室内の圧力を第2の成長圧力を保ちながら、第2の温度に加熱された基板の該第1の半導体層の表面近傍において該原料ガスを分解させることにより、該第1の半導体層上に該第2の半導体層をエピタキシャル成長させる工程とを包含し、少なくとも該第1の成長圧力及び該第2の成長圧力の一方は1気圧以上である、半導体多層の結晶成長方法。

【請求項8】 前記複数の第2の原料ガスを前記成長室内へ導入する工程の前に、該反応室の圧力を実質的に1気圧以下にする工程を更に包含する、請求項7に記載の複数の半導体層を成長させる方法。

【請求項9】 前記成長室は第1の副成長室と第2の副成長室を備え、前記第1の半導体層を該第1の副成長室で成長させ、前記第2の半導体層を該第2の副成長室で成長させる、請求項7に記載の複数の半導体多層の結晶成長方法。

【請求項10】 前記第1の成長圧力及び前記第2の成長圧力の一方は1気圧以上であり、他方は1気圧以下である、請求項7に記載の半導体多層の結晶成長方法。

【請求項11】 前記1気圧以上の成長圧力で成長させられる半導体層は少なくとも第1及び第2の構成元素からなり、前記第1の温度における該第1の構成元素の飽和蒸気圧は該第2の構成元素の飽和蒸気圧よりも高くなっており、前記成長圧力を構成する分圧のうち、該第1の構成元素を含む原料ガスの分圧は該第2の構成元素を含む原料ガスの分圧よりも高くなっている、請求項7に記載の半導体多層の結晶成長方法。

【請求項12】 前記1気圧以上の成長圧力で成長される半導体層を1気圧以下の低圧に保ちながら前記半導体層を加熱した場合、前記半導体層を構成する元素の少なくとも1つが該半導体層から実質的に脱離して該半導体層が分解を始める分解温度以上の温度で前記基板を加熱する、請求項7に記載の半導体多層の結晶成長方法。

【請求項13】 前記半導体層はⅢ-Ⅴ族化合物半導体、Ⅲ-Ⅴ族半導体及びカルコパイライト系半導体のうちの一つを含む請求項7から12のいずれかに記載の半導体多層の結晶成長方法。

【請求項14】 前記構成元素の1つにセレン及び硫黄の少なくとも一方を含む、請求項13に記載の半導体多層の結晶成長方法。

【請求項15】 前記構成元素に窒素を含む、請求項13に記載の半導体多層の結晶成長方法。

【請求項16】 第1の半導体層を構成する元素を含む複数の第1の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第1の原料ガスを成長室内へ導入する工程と、該成長室の圧力を1気圧以上の第1の成長圧力を保ちながら、第1の温度に加熱された基板の表面近傍において該第1の原料ガスを分解させることにより、該基板上に該第1の半導体層をエピタキシャル成長させる工程と、該第1の半導体層をエピタキシャル成長中、該成長室の圧力を該第1の成長圧力に保ちながら、該第1の温度よりも低い第2の温度に該基板の温度を下げ、その後、該成長室の圧力を1気圧以下の第2の成長圧力に変化させる工程と、

第2の半導体層を構成する元素を含む複数の第2の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第2の原料ガスを成長室内へ導入する工程と、

(3)

特開平7-235505

3

4

合物である複数の第2の原料ガスを該成長室内へ導入する工程と、

該成長室内の圧力を該第2の成長圧力を保ちながら、該第2の温度に加熱された基板の該第1の半導体層の表面近傍において該原料ガスを分解させることにより、該第1の半導体層上に該第2の半導体層をエピタキシャル成長させる工程と、

第3の半導体層を構成する元素を含む複数の第3の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第3の原料ガスを該成長室内へ導入する工程と、

該成長室内の圧力を該第2の成長圧力に保ちながら、該第2の温度よりも高い第3の温度に該基板の温度を上昇させ、その後、該成長室内の圧力を1気圧以上の第3の成長圧力に変化させる工程と、

該成長室内の圧力を該第3の成長圧力を保ちながら、該第3の温度に加熱された基板の該第2の半導体層の表面近傍において該原料ガスを分解させることにより、該第2の半導体層上に該第3の半導体層をエピタキシャル成長させる工程とを包含する、半導体多層の結晶成長方法。 20

【請求項17】 前記第1及び第3の半導体層はZnMgSSeからなり、前記第2の半導体層はZnSe及びZnCdSeの超格子構造からなる。請求項16に記載の半導体多層の結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体層の結晶成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスは、一般に基板上に形成された一層以上の半導体層からなる半導体構造を有している。従来、液相成長方法（LPE法）等により、そのような半導体層が形成されていたが、近年、有機金属気相成長方法（MOVPE法）や分子線エピタキシ法（MBE法）などを用いて半導体層を形成するようになってきている。

【0003】例えば、高速電子デバイスや半導体レーザに用いられるGaAs系やInP系のIII-V族化合物半導体の場合、半導体層を、GaAs基板あるいはInP基板上にMOVPE法などで良好にエピタキシャル成長させることができる。得られた半導体層は十分満足のいく特性を有しており、この様な方法により、GaAs系やInP系のIII-V族化合物半導体からなる半導体層が大面積生産され、高速デバイスや半導体レーザに用いられている。現在のMOVPE法によれば、ほぼニーズを満たす半導体層が形成できることから、GaAs系やInP系の半導体層を形成する技術はほぼ確立していると考えられる。

【0004】一方、次世代半導体材料と言われるII-V

V族化合物半導体の場合、一般に良好な特性を有する半導体層を形成することは非常に困難である。このため、III-V族化合物半導体からなる半導体層を用いた半導体デバイスはまだ、実用段階にはない。また、III-V族化合物半導体であっても、良好な特性を有する窒素を含むGaN系の半導体層を得ることも難しい。【0005】例えば、III-V族化合物半導体を用いたレーザを初めて室温で連続発振させたという報告がなされた程度である（例えばN.Nakayama他、Electron. Lett. 29 (1993) 1488）。この報告において半導体レーザの寿命は数秒オーダーである。

【0006】この報告はMBE法を用いてZnMgSSeからなる半導体層をGaAs基板上に結晶成長させることを開示している。この報告によるMBE法によれば、低抵抗を有するp型ZnSeを得るために、窒素プラズマドーピング技術（例えばK.Chkava他、J. Cryst. Growth 117 (1991) 375）を利用している。このプラズマドーピング技術はIII-V族化合物半導体層を形成するための有望な技術として注目されており、開発が進められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このMBE法では、半導体層を構成する構成元素やドーピング材料を分子線ビームとして基板上に飛ばして結晶成長させるため、成長中の真空度は 10^{-7} Torrの高真空に保たれている。また、成長温度は約300℃に最適化されている。

【0008】しかしながら、300℃程度の低温で形成されたZnSeからなる半導体層は、通常の半導体装置製造工程で受ける熱履歴（例えば、パッシベーション膜の形成工程、CVD法による電流狭窄用SiO₂膜形成工程、電極形成のためのアロイ工程などで受ける300℃から400℃程度の熱履歴）により、半導体層の品質が大幅に低下する。例えば、フォトルミネセンスの発光強度が極端に低下してしまう。従って、電流狭窄用SiO₂膜の代わりにポリイミド膜を形成したり、アロイ工程が不要なノンアロイ型の電極を形成するなどして、高い温度の熱履歴を半導体層が受けないようにしている。しかし、このような代用プロセスを用いて、高信頼性を有する半導体デバイスを生産することは極めて困難である。

【0009】また、通常III-V族半導体層が約600～800℃で成長されていることを考えると、このMBE法の成長温度は極めて低い。通常III-V族化合物半導体のバルク単結晶が約1000℃で形成されていることを考えると、このMBE法において更に高い温度で半導体層を成長させることが好ましいことが考えられる。

【0010】しかしながら、このMBE法において成長温度を400～500℃程度に上げると、得られる半導体層の品質が大きく損なわれる。

(4)

特開平7-235505

5

【0011】本発明は、上述した課題を解決するためになされたものであり、その目的は高い結晶品質を有する半導体層の結晶成長方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明による半導体層の結晶成長方法は、半導体層を構成する元素を含む複数の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の原料ガスを成長室内へ導入する工程と、該成長室内の成長圧力を1気圧以上に保ちながら、加熱された基板の表面近傍において該原料ガスを分解させることにより、該基板上に該半導体層をエピタキシャル成長させる工程とを包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】前記半導体層は少なくとも第1及び第2の構成元素からなり、前記加熱された基板の温度において、該第1の構成元素の飽和蒸気圧は該第2の構成元素の飽和蒸気圧よりも高くなっており、該成長圧力を構成する分圧のうち、該第1の構成元素を含む原料ガスの分圧は該第2の構成元素を含む原料ガスの分圧よりも高くなっていることが好ましい。

【0014】前記半導体層を1気圧以下の低圧に保ちながら加熱した場合、前記半導体層を構成する元素の少なくとも1つが該半導体層から実質的に脱離して該半導体層が分解を始める分解温度以上の温度で前記基板を加熱することが好ましい。

【0015】前記半導体層はⅢ-Ⅴ族化合物半導体、Ⅱ-Ⅴ族半導体及びカルコパイライト系半導体のうちの一つを含んでいてもよい。

【0016】前記構成元素の1つにセレン及び硫黄の少なくとも一方を含んでいてもよい。

【0017】前記構成元素に窒素を含んでいてもよい。

【0018】また、本発明による半導体多層の結晶成長方法は、第1の半導体層を構成する元素を含む複数の第1の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第1の原料ガスを成長室内へ導入する工程と、該成長室内の圧力を第1の成長圧力を保ちながら、第1の温度に加熱された基板の表面近傍において該第1の原料ガスを分解させることにより、該基板上に該第1の半導体層をエピタキシャル成長させる工程と、第2の半導体層を構成する元素を含む複数の第2の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第2の原料ガスを該成長室内へ導入する工程と、該成長室内の圧力を第2の成長圧力を保ちながら、第2の温度に加熱された基板の該第1の半導体層の表面近傍において該原料ガスを分解させることにより、該第1の半導体層上に該第2の半導体層をエピタキシャル成長させる工程とを包含し、少なくとも該第1の成長圧力及び該第2の成長圧力の一方は1気圧以上であって、そのことにより上記目的が達成される。

【0019】前記複数の第2の原料ガスを前記成長室内

6

へ導入する工程の前に、該反応室の圧力を実質的に1気圧以下にする工程を更に包含していてもよい。

【0020】前記成長室は第1の副成長室と第2の副成長室を備え、前記第1の半導体層を該第1の副成長室で成長させ、前記第2の半導体層を該第2の副成長室で成長させてもよい。

【0021】前記第1の成長圧力及び前記第2の成長圧力の一方は1気圧以上であり、他方は1気圧以下であってもよい。

【0022】前記1気圧以上の成長圧力で成長させられる半導体層は少なくとも第1及び第2の構成元素からなり、前記第1の温度における該第1の構成元素の飽和蒸気圧は該第2の構成元素の飽和蒸気圧よりも高くなっており、前記成長圧力を構成する分圧のうち、該第1の構成元素を含む原料ガスの分圧は該第2の構成元素を含む原料ガスの分圧よりも高くなっていることが好ましい。

【0023】前記1気圧以上の成長圧力で成長される半導体層を1気圧以下の低圧に保ちながら前記半導体層を加熱した場合、前記半導体層を構成する元素の少なくとも1つが該半導体層から実質的に脱離して該半導体層が分解を始める分解温度以上の温度で前記基板を加熱することが好ましい。

【0024】また、本発明による半導体多層の結晶成長方法は、第1の半導体層を構成する元素を含む複数の第1の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第1の原料ガスを成長室内へ導入する工程と、該成長室内の圧力を1気圧以上の第1の成長圧力を保ちながら、第1の温度に加熱された基板の表面近傍において該第1の原料ガスを分解させることにより、該基板上に該第1の半導体層をエピタキシャル成長させる工程と、該第1の半導体層をエピタキシャル成長中、該成長室内の圧力を該第1の成長圧力に保ちながら、該第1の温度よりも低い第2の温度に該基板の温度を下げ、その後、該成長室内の圧力を1気圧以下の第2の成長圧力に変化させる工程と、第2の半導体層を構成する元素を含む複数の第2の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第2の原料ガスを該成長室内へ導入する工程と、該成長室内の圧力を該第2の成長圧力を保ちながら、該第2の温度に加熱された基板の該第1の半導体層の表面近傍において該原料ガスを分解させることにより、該第1の半導体層上に該第2の半導体層をエピタキシャル成長させる工程と、第3の半導体層を構成する元素を含む複数の第3の原料ガスであって、このうち少なくとも1種類は有機金属化合物である複数の第3の原料ガスを該成長室内へ導入する工程と、該成長室内の圧力を該第2の成長圧力に保ちながら、該第2の温度よりも高い第2の温度に該基板の温度を上昇させ、その後、該成長室内の圧力を1気圧以上の第3の成長圧力に変化させる工程と、該成長室内の圧力を該第3の成長圧力を保ちながら、該第3の温

(5)

特開平7-235505

7

度に加熱された基板の該第2の半導体層の表面近傍において該原料ガスを分解させることにより、該第2の半導体層上に該第3の半導体層をエピタキシャル成長させる工程とを包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

【0025】前記第1及び第3の半導体層は $ZnMgS$ 、 Se からなり、前記第2の半導体層は ZnS 、 Se 及び $ZnCdSe$ の超格子構造からなるものであってもよい。

【0026】

【作用】半導体層を成長させる際、成長圧力を1気圧以上の高圧にし、また必要に応じて半導体層を構成する元素のうち、飽和蒸気圧の高い元素を含む原料ガスが、飽和蒸気圧の低い元素を含む原料ガスよりも過剰に存在するように原料ガスを供給する。これにより、結晶の品質が向上する高温で半導体層を成長させても、飽和蒸気圧の高い元素が基板上にはば化学量論的に結晶成長できるとともに、成長した半導体層から構成元素が離脱することがない。従って、高品質の結晶性を有する半導体層が得られる。

【0027】また、薄膜を多数積層する場合、各層の成長条件に最適化が必要ならばそれぞれの薄膜に対して圧力を変えて最適圧力で成長することにより、良好なおのこの薄膜が得られる。化合物半導体の各層間の組成の急峻性を改善するために、次の半導体層を結晶成長する前に反応室内を真空排気して構成元素をふくむキャリアガスの迅速な切り換えをおこなう。半導体多層の各層に対して、別々の成長室をもちいることにより急峻性をあげることもできる。

【0028】

【実施例】

（実施例1）図1を参照しながら本発明による半導体層の結晶成長方法を説明する。

【0029】まず、本発明に用いる半導体成長装置101の概略を説明する。半導体成長装置101はステンレス製の成長室1を有しており、抵抗加熱方式のセセプター2が成長室1に備えられている。成長室1は高圧に耐える構造を有しており、10気圧程度の高圧に耐える構造であることが好ましい。セセプター2は必要に応じて回転できるように回転制御系21が取り付けられている。またセセプター2は抵抗加熱方式によって、900℃まで加熱することができる。成長室1には成長室1内の雰囲気4の圧力を測定するための圧力計16を備え付けられている。セセプター2上に半導体層を形成する基板3がセットされる。

【0030】成長室1はブロックバルブ19を介して排気ポンプ20に接続されており、成長室1内の雰囲気4を排気する。排気されたガスは除害装置23を這して大気へ排出される。ブロックバルブ19には流量制御計17が接続されており、ブロックバルブ19による切り換えによって流量制御計17及び除害装置22を介して大

8

気へ放出することもできる。

【0031】半導体層を構成する元素を含む原料ガスを供給するために、 $DMZn$ （ジメチルジンク）ポンベ6、 DMS （ジメチルセレン）ポンベ7、 DMS （ジメチルサルファ）ポンベ8、及び Cp_2Mg （シクロペンタジエニルマグネシウム）ポンベ9を本実施例では用いる。これらの原料ガスは水素と共に各ポンベ6～9に充填されている。また、キャリアガスとして水素ガスを用いるため、水素ポンベ5も用いる。これらのポンベ5～9はそれぞれ流量制御計10～14を介してブロックバルブ18に接続されている。ブロックバルブ18は更に流量制御計15を介し成長室1へ接続されている。流量制御計10～15、及びブロックバルブ18は各ポンベ5～9の最高充填圧力に対応している。例えば、水素ポンベ5は50 kg/cm²、その他のポンベ6～9は数十 kg/cm²の圧力で充填されている。

【0032】各流量制御計10～15、及び17、ブロックバルブ18、及び19、ならびに排気ポンプ20は、圧力計16で検知した圧力に基づいて、成長室1内の圧力を任意の値に保てるようにコンピュータで制御されている。具体的には、流量制御計11～14によって原料ガスの分圧比をコントロールし、流量制御計10によって、これらの原料ガスの濃度をコントロールし、流量制御計15によって、成長圧力をコントロールする。 $Zn_{1-x}Mg_xS$ 、 Se_{1-y} 、（ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）のような混晶を作製する場合、 $DMZn$ ポンベ6、 DMS ポンベ7、 DMS ポンベ8、及び Cp_2Mg ポンベ9をそれぞれの流量制御計11～14を制御してブロックバルブ18を経由して成長室1に導入させる。成長室1内の雰囲気4を1気圧以上に保つ場合、排気ポンプ20で成長室1内を排気する必要はない。流量制御計17によって、雰囲気4の圧力を制御し、大気圧との差により、除害装置22から大気へ放出できる。一方、成長室1内のガスをすばやく切り換えるためにはブロックバルブ19を切り換えて排気ポンプ20で成長室1内を排気してやればよい。

【0033】成長した半導体層の膜厚や電気的特性（例えばキャリア濃度、移動度等）、光学的特性（フォトルミネセンス強度や発光波長等）の均一性を高めるためには、回転制御系21を用いて、セセプター2を高速回転（例えば1000 rpm）させて、基板3上の境界層を薄くすることが好ましい。これによって、構成元素が半導体層にとりこまれる効率を上げることができる。また、熱対流の影響を防ぐことができる。特に、飽和蒸気圧の高い構成元素をふくむ半導体の成長には有効である。更に基板3を低速で自転させてもよい。

【0034】以下に図1を参照しながら、 $Zn_{0.5}Mg_{0.5}S_{0.5}Se_{0.5}$ のからなる半導体層を成長させる方法を説明する。

【0035】成長室1のセセプター2の上に、基板として

(6)

特開平7-235505

9

10

GaAs基板3をセットする。そして、水素ポンベ5から成長室1に水素ガスを導入し、成長室1の圧力を成長圧力5 kg/cm²に保つ。成長室1の圧力は圧力計16で計測される。圧力計16で検出した値に基づいて、流量制御計17が自動的に制御され、一定の成長圧力に保たれる。

【0036】次にGaAs基板3の温度が500℃に保たれるように、サセプタ2を加熱する。そして、各ポンベ6～9の流量を流量制御計11～14によって制御することにより、成長させる半導体層の組成比に等しい構成元素の比率となるように原料ガスを各ポンベ6～9から流す。混合された原料ガスは流量制御計15を介して成長室1へ流し込まれる。成長室1の圧力が1～10 kg/cm²程度好ましくは2～5 kg/cm²程度に保たれるように流量制御計15、17が調節される。成長室からのガスはブロックバルブ19及び流量制御計17を介して除害装置22へ排気される。成長条件によっては、制御系21により基板3を回転させつつ、結晶成長してもよい。

【0037】成長室1内において、GaAs基板3だけが加熱されているため、成長室1へ流入してきた原料ガスは分解あるいは互いに反応したりせずにGaAs基板3の表面に達する。そして、GaAs基板3の表面近傍において、GaAs基板3から輻射される熱によって各原料ガスが分解され、Zn_{0.5}Mg_{0.5}Se_{0.5}Se_{0.5}の組成を有する半導体層がGaAs基板3上にエピタキシャル成長する。

【0038】通常、1気圧以下の低圧下でZn_{0.5}Mg_{0.5}Se_{0.5}Se_{0.5}の組成を有する半導体層が500℃に加熱されると硫黄及びセレンが脱離してしまう。しかし、本発明の方法によれば、反応室1内の圧力が高いため、成長した半導体層から、硫黄やセレンは非常に脱離しにくくなっている。従って、高い品質を有するZn_{0.5}Mg_{0.5}Se_{0.5}Se_{0.5}半導体結晶がGaAs基板3上に形成される。

【0039】GaAs基板1上に所望の厚さを有するZn_{0.5}Mg_{0.5}Se_{0.5}Se_{0.5}の半導体層を成長させた後、ポンベ6～9からの原料ガスの供給を停止する。原料ガスが成長室1に入らないようにブロックバルブ18と成長室1との間にベントライン（図示せず）を設けてもよい。成長室1に入るガスを水素ガスだけにし、成長室1内の雰囲気の水素に置換しながら温度を下けるとともに、圧力も大気圧にもどしていく。圧力を大気圧にするには、成長室1からのガスはブロックバルブ19によって真空排気ポンプ20側に切り替えられて排気される。

【0040】このようにして、GaAs基板3上に高圧下のもとでZnMgSSeからなる異質半導体を成長させることができる。上述したように、成長温度を高くしても異質半導体から原子が抜けることもないので、従来の減圧雰囲気、低温の結晶成長に比べて極めて品質の優れた結

晶を成長させることができる。

【0041】同様の手順によりZnSeやZnSからなる半導体層も成長させることができる。特に、異質半導体でない場合には、半導体層を構成する元素のうち、飽和蒸気圧の高い元素が過剰になる雰囲気を用いることができる。成長温度500℃での亜鉛と硫黄あるいは亜鉛とセレンの飽和蒸気圧を比較した場合、硫黄及びセレンの飽和蒸気圧は亜鉛の飽和蒸気圧に比べ、それぞれ約5桁及び約2桁高い。従って、硫黄やセレンを含むDMSやDMS₂のガス流量を亜鉛を含むDMZnのガス流量よりも非常に多くしてやり、成長圧力を構成するDMSやDMS₂の分圧をDMZnの分圧よりも高くしてやればよい。このような方法により、硫黄やセレンの脱離が更に抑制され、より高品質を有する半導体層を得ることができる。

【0042】実施例によって得られたアンドロップZnSeの半導体層は1×10¹¹ cm⁻²以下のキャリア濃度と400 cm²/Vsec以上の移動度を有する良好な特性を備えている。ドーピングが必要な場合、p型化のためには例えばプラズマ状態の窒素、n型化のためには例えばクロライド（例えばZnCl₂）を用いればよい。成長速度は成長圧力、成長温度、及び基板回転速度に依存するが、本実施例の条件のもとでは約1 μm/hrである。成長速度をあげて、比較的短い時間で数10 μm以上の半導体層を作製することも可能である。

【0043】GaAsに格子整合（ミスフィットが1×10⁻⁴以下）した、厚さ約200 μmを有するZnSSeの半導体層を作製し、GaAs基板を除去することにより高品質なZnSSe基板を得ることもできる。従来、III-V族の大口径を有する基板は得られなかったが、この方法によれば、結晶成長速度も大きくできるので、引き上げでつくるのよりも、大きな口径の基板を製造することもできる。

【0044】（実施例2）以下に、図2から図4を参照しながら、ZnSe系のレーザダイオードに用いられる半導体構造形成する方法を説明する。

【0045】本実施例で用いられる半導体成長装置102は半導体を構成する元素を供給する原料ガスが異なる以外、実施例1で説明した半導体成長装置101と実質的に同じである。半導体成長装置102は、カドミウムを供給するためのDMCd（ジメチルカドミウム）ポンベ25、塩素を供給するためのZnCl₂、ポンベ26、窒素を供給するためのNH₃（アンモニア）ポンベ27、ならびにこれらのポンベ9及び25～27から流す原料ガスの流量をコントロールするための流量制御計14及び28～30を更に備えている。

【0046】図3に示されるように、本実施例で作成する半導体構造103は、n型クラッド層35、n型クラッド層35上に形成された活性層36、及び活性層36上に形成されたp型クラッド層37を有している。n型

11

クラッド層35及びp型クラッド層37は $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Se_{0.1}Se_{0.9}$ から形成され、塩素及び窒素がそれぞれドーピングされている。活性層36は、アンドープ $ZnSe$ （厚さ：10nm）/アンドープ $ZnCdSe$ （厚さ50nm）が交互に複数回積層された超格子構造を有している。

【0047】まず、成長室1のサセプタ2の上に、基板としてGaAs基板3をセットする。そして、水素ポンプ5から成長室1に水素ガスを導入し、成長室1の圧力を1~10kg/cm²程度、好ましくは2~5kg/cm²程度に保つ。成長室1の圧力は圧力計16で計測される。圧力計16で検出した値に基づいて、流量制御計17が自動的に制御され、一定の成長圧力に保たれる。

【0048】次にGaAs基板3の温度が500℃に保たれるように、サセプタ2を加熱する。そして、各ポンプ6~9、及び26の流量を流量制御計11~14及び28から30によって制御することにより、成長させるn型クラッド層35の組成比に等しい構成元素の比率となるように原料ガスをポンプ6~9及び26から流す。混合された原料ガスは流量制御計15を介して成長室1へ流し込まれる。成長室1の圧力が常に5kg/cm²程度に保たれるように流量制御計15、17が調整される。成長室からのガスはブロックバルブ19及び流量制御計17を介して除害装置22へ排気される。実施例1で説明したように、所望の組成比を有するn型クラッド層35がGaAs基板3上に成長する。

【0049】本実施例では図4を用いて説明するタイミングに従って、成長条件を制御する。所定の厚さを有するようになるまでn型クラッド層35を成長させた後、図4に示すように、まず、サセプタ2の加熱を調節して、GaAs基板3の温度を300℃まで徐々に下げる。GaAs基板3の温度が300℃まで下がったら、成長室1内の圧力が0.1気圧まで下がるように、排気ポンプ20で成長室1内を排気する。

【0050】次に、流量制御計11、12、及び28を制御し、活性層36の組成比に等しい構成元素の比率となるように原料ガスをポンプ6、7、及び25から流す。成長圧力を5気圧から0.1気圧に下げることにより、従来の減圧MOVPEと同様の方法を用いて超格子構造を有する活性層36を形成する。成長圧力を0.1気圧程度に低下させているので、成長室1内にガスが滞留することなく、雰囲気4を瞬時に変えることができる。従って、原料ガスの切り換えによって、成長室1内のガスの切り替えが瞬時に行え、急峻な界面を有する超格子構造を形成することができる。また、n型クラッド層35の成長中に活性層を形成する温度及び圧力条件に切り換えているため、半導体の組成が変化するn型クラッド層35と活性層36との界面において、温度及び圧力の変化により発生する格子欠陥が生じにくくなる。こ

(7)

特開平7-235505

12

れは、欠陥が生じる原因となる組成の変化、温度変化、及び圧力変化のタイミングを互いにずらせているからである。

【0051】活性層36が所望の厚さを有するようになつたら、図4に示すようにまず、各ポンプ6~9及び27の流量を流量制御計11~14及び30によって制御することにより成長させるp型クラッド層37の組成比に等しい構成元素の比率となるように原料ガスをポンプ6~9及び27から流す。次に、圧力を5気圧に上昇させ、続いてGaAs基板3の温度が500℃になるようにサセプタ2を加熱する。これにより、同様にp型クラッド層37を成長させる。以下の手順は実施例1と同様である。

【0052】本実施例の方法によれば、n型クラッド層35及びp型クラッド層37は1気圧以上の成長圧力で成長させるため、実施例1で説明したように、高品質の結晶性を有しており、その中の格子欠陥は極めて少なくなっている。また、活性層は、1気圧以下の成長圧力で成長させるため、原料ガスの切れがよくなり、その結果、急峻な界面を有する超格子構造を形成することができる。また、活性層が形成されるn型クラッド層35中の格子欠陥が極めて少ないため、活性層が受ける格子欠陥の影響も極めて少なくなり、活性層中の格子欠陥も少なくなる。更に、成長条件の変動による悪影響を受けやすい活性層の成長中は、成長条件を一定にしている。従って、本実施例の方法により形成された半導体構造を用いれば、発光効率の高いレーザダイオードを得ることができる。

【0053】（実施例3）以下に図5及び図6を参照しながら、GaIn系が発光ダイオードに用いられる半導体構造を形成する方法を説明する。

【0054】本実施例で用いる半導体成長装置104は半導体を構成する元素を供給する原料ガス及びキャリアガスが異なる以外、実施例1で説明した半導体成長装置101と実質的に同じである。半導体成長装置102はキャリアガスとして用いられるN₂を供給するN₂ポンプ41、ガリウムを供給するためのTMG（トリメチルガリウム）ポンプ42、インジウムを供給するためのTMI（トリメチルインジウム）ポンプ43、アルミニウムを供給するためのTMA（トリメチルアルミニウム）ポンプ44、及び窒素を供給するためのNH₃（アンモニア）ポンプ45、及びこれらのポンプ41~45から流す原料ガスおよびキャリアガスの流量をコントロールするための流量制御計46~50を更に備えている。

【0055】図6に示されるように、本実施例で作製する半導体構造105は、非単結晶GaIn層53、非単結晶GaIn層53上に形成されたGaIn層54、GaIn層54上に形成されたGaIn層55、及びGaIn層55上に形成されたGaIn層56を有している。

【0056】まず、脱脂洗浄した6H-SiCからなる

10

20

30

40

50

(8)

特開平7-235505

13

基板51をモリブデン製のサセプタ52にセットする。そして、流量制御計46を用いて、窒素ガスを窒素ボンベ41から成長室1に10L/minの割合で導入し、成長室1の圧力を1〜5気圧程度、好ましくは2気圧に保つ。成長室1の圧力は圧力計16で計測される。圧力計16で検出した値に基づいて、流量制御計17が自動的に制御され、一定の成長圧力に保たれる。サセプタ52は成長する半導体層の均一性を向上させるため、800rpmの割合で回転させる。

【0057】基板51の温度が1200℃になるようにサセプタ2を加熱し、基板51の表面を清浄化する。その後、サセプタ2の加熱を調節し、基板51の温度を600℃に保つ。NH₃ボンベ45から成長室1へ5L/minの割合でアンモニアガスを流し、1分後、TMGボンベ42から成長室1へ50cc/minの割合でトリメチルガリウムを流すことにより、基板51上に非単結晶Ga_{0.5}N層53を成長させる。非単結晶Ga_{0.5}N層53の厚さが約20nmに達したら、アンモニアガス及びトリメチルガリウムの供給を停止する。

【0058】次に、基板51を約1000℃に保ちながら、NH₃ボンベ45から成長室1へ5L/minの割合でアンモニアガスを流し、1分後、TMGボンベ42から成長室1へ100cc/minの割合でトリメチルガリウムを流す。これにより、3μmの厚さを有するGa_{0.5}N層54が非単結晶Ga_{0.5}N層53上に成長する。Ga_{0.5}N層54は十分な厚さを有しているため、基板51と非単結晶Ga_{0.5}N層53との界面で発生した欠陥の影響は著しく低減され、Ga_{0.5}N層54の表面は平坦となる。

【0059】次に、基板51を約800℃に保ちながら、NH₃ボンベ45から成長室1へ10L/minの割合でアンモニアガスを流し、同時にTMGボンベ42及びTMIボンベ43から成長室1へそれぞれ50cc/min及び400cc/minの割合でトリメチルガリウム及びトリメチルインジウムを流す。これにより、5nmの厚さを有するGaInN層55がGa_{0.5}N層54上に成長させられる。

【0060】その後、トリメチルインジウムの供給を停止し、1μmの厚さを有するGa_{0.5}N層56をGaInN層55上に成長させた後、トリメチルガリウムの供給を停止する。基板51の温度を徐々に低下させ、300℃以下まで基板51の温度が低下したらアンモニアの供給を停止する。

【0061】本実施例により得られた半導体構造105の最上層であるGa_{0.5}N層56の表面は鏡面状になっている。また、GaInN層55からのPL発光によって、GaInN層55中のIn組成は0.3と見積もられる。

【0062】一方、従来の方法に従って、0.1気圧程度の成長圧力で半導体構造105と同様な半導体構造を作製すると、得られる半導体構造の表面は凹凸を有す

14

る。TEM観察によれば、この原因は、GaInN層の結晶の品質が悪いことに起因していることが分かる。また、GaInN層中のIn組成は0.08と見積もられる。

【0063】本発明によれば、高圧力下で半導体層を成長させることにより、アンモニアの分解効率が改善されるので、GaInN層に窒素が十分取り込まれ、GaInN層中の窒素空孔が低減する。これによって、高品質な結晶性を有するGaInN層が形成され、Ga_{0.5}N/GaInN/GaNからなる半導体多層全体の結晶性が向上すると考えられる。

【0064】（実施例4）本実施例では、成長室内に滞留する原料ガスを随時に切り替える方法について説明する。

【0065】図7(a)は本実施例で説明する方法に用いる半導体成長装置106を概略的に示している。半導体成長装置106において、図1に示される半導体成長装置101と同じ構成要素には同一の参照符号を付している。

【0066】半導体成長装置105は成長室61を有している。成長室61は数10kg/cm²に耐える高耐圧ステンレス製でできており、図7(b)に示されるように原料ガスが流れる主部62とサセプタ64を納めるための基板保持部63とからなる。サセプタ64は、その表面に基板3を保持したとき、基板の表面と主部62の底部66とがほぼ同じ高さに位置するように基板保持部63に納められている。主部62の断面積65は極めて小さい。特に、基板3の表面の上方の空間が狭くなるように主部62の上面67と底部66との間隔はできるだけ小さい方が好ましい。成長させる半導体材料にも依存するが、1cm程度であることが好ましい。また、主部62の幅もサセプタ64の直径程度であることが好ましい。

【0067】このように成長室61のガスが流れる部分の断面積を小さくすることにより、流量制御計15を介して反応室61へ流れ込むガスの流速を大きくすることができる。従って、基板3の上方に形成される境界層（結晶成長に寄与するガスの流れ）が薄くなり、半導体層の成長速度が上がる。飽和蒸気圧が高い構成元素を成長させる場合はとくに有効である。また、流速を大きくすることにより、成長室61内の雰囲気（雰囲気）の切り替えを速くすることができる。

【0068】サセプタ64を加熱することにより生じる熱の輻射によって成長室61の温度が上昇してしまう場合には、冷却システム68を成長室61の内壁等に設けてもよい。また、結晶成長によって、基板の自公転が必要ならば制御系21を用いて適宜おこなう。

【0069】成長室61雰囲気4のガスの成分を更に急峻に切り換える場合はブロックバルブ19を真空排気ポンプ20系に切り換えて反応室61内を排気する。

(9)

特開平7-235505

15

【0070】実施例1～3に示される半導体成長装置101、102、104の代わりに本実施例の半導体成長装置106を用いることにより、各実施例で示される半導体層の成長速度を高めることができる。

【0071】また、上述の構造を有する半導体成長装置106はマルチチャンバ方式の半導体成長装置へ発展させることもできる。高压成長室と低压成長室とを備えた半導体成長装置を用いて、高压成長室では1気圧以上の高压条件下で半導体層を成長させ、低压成長室では1気圧以下の低压条件下で半導体層を成長させるようにすれば、実施例2に示した半導体構造をより容易に形成することができる。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、今まで高品質な結晶が得られることが難しいとされていた半導体材料、特にZnSe、ZnS、ZnMgSSe、ZnCdSSe、ZnMnSSe等のII-VI族化合物半導体や、CuGaSe₂、CuAlSe₂、CuAlS₂、CuGaS₂等のカルコパイライト系半導体、あるいは、Ga_{0.5}In_{0.5}N、AlGaInNなどの半導体層を得ることができ、特にセレンや硫黄等の飽和蒸気圧の高い元素をふくむ半導体層の成長に適しており、オプトエレクトロニクス材料の製造には欠くことのできない結晶成長方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例による半導体層を結晶成長させる方法に用いるMOVPE装置の概略を示している。

【図2】図2は本発明の第2の実施例による半導体層を結晶成長させる方法に用いるMOVPE装置の概略を示している。

*

16

*【図3】図3は第2の実施例により形成される半導体構造を示している。

【図4】図4は図2に示される装置を操作するタイミングを示すグラフである。

【図5】図5は本発明の第3の実施例による半導体層を結晶成長させる方法に用いるMOVPE装置の概略を示している。

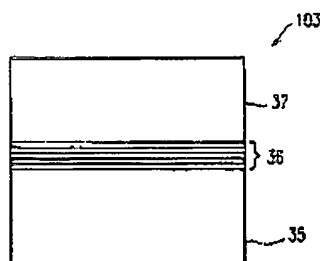
【図6】図6は第3の実施例により形成される半導体構造を示している。

【図7】図7(a)は本発明の第3の実施例による半導体層を結晶成長させる方法に用いるMOVPE装置の概略を示しており、図7(b)は主要部の斜視図を示している。

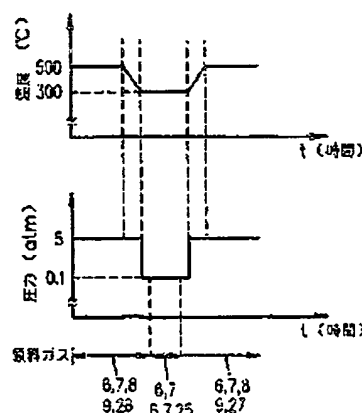
【符号の説明】

- 1 成長室
- 2 サセプタ
- 3 基板
- 4 成長室雰囲気
- 5 H₂ポンプ
- 6 DMZnポンプ
- 7 DMS₂ポンプ
- 8 DMSポンプ
- 9 C₂Mgポンプ
- 10～15、17 流量制御計
- 16 圧力計
- 18、19 ブロックバルブ
- 20 排気ポンプ
- 21 回転制御系
- 22、23 除害装置
- 101 半導体成長装置

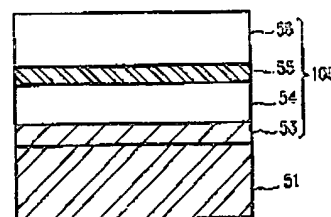
【図3】



【図4】



【図6】



(9)

特開平7-235605

15

【0070】実施例1～3に示される半導体成長装置101、102、104の代わりに本実施例の半導体成長装置106を用いることにより、各実施例で示される半導体層の成長速度を高めることができる。

【0071】また、上述の構造を有する半導体成長装置106はマルチチャンバ方式の半導体成長装置へ発展させることもできる。高压成長室と低压成長室とを備えた半導体成長装置を用いて、高压成長室では1気圧以上の高压条件下で半導体層を成長させ、低压成長室では1気圧以下の低压条件下で半導体層を成長させるようにすれば、実施例2に示した半導体構造をより容易に形成することができる。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、今まで高品質な結晶が得られることが難しいとされていた半導体材料、特にZnSe、ZnS、ZnMgSSe、ZnCdSSe、ZnMnSSe等のII-VI族化合物半導体や、CuGaSe₂、CuAlSe₂、CuAlS₂、CuGaS₂等のカルコパイライト系半導体、あるいは、Ga_{0.5}In_{0.5}N、AlGaInNなどの半導体層を得ることができ、特にセレンや硫黄等の飽和蒸気圧の高い元素をふくむ半導体層の成長に適しており、オプトエレクトロニクス材料の製造には欠くことのできない結晶成長方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例による半導体層を結晶成長させる方法に用いるMOVPE装置の概略を示している。

【図2】図2は本発明の第2の実施例による半導体層を結晶成長させる方法に用いるMOVPE装置の概略を示している。

【図3】図3は第2の実施例により形成される半導体構造を示している。

【図4】図4は図2に示される装置を操作するタイミングを示すグラフである。

【図5】図5は本発明の第3の実施例による半導体層を結晶成長させる方法に用いるMOVPE装置の概略を示している。

【図6】図6は第3の実施例により形成される半導体構造を示している。

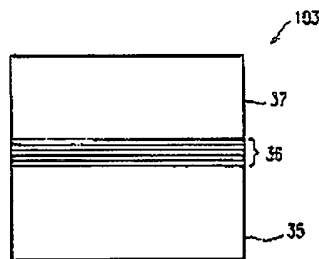
【図7】図7(a)は本発明の第3の実施例による半導体層を結晶成長させる方法に用いるMOVPE装置の概略を示しており、図7(b)は主要部の斜視図を示している。

【符号の説明】

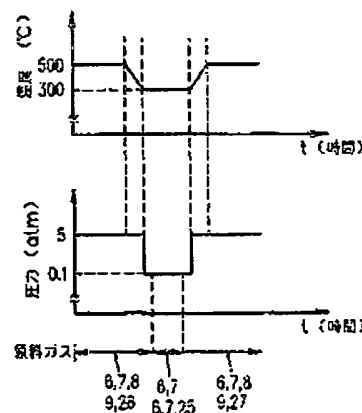
- 1 成長室
- 2 サセプタ
- 3 基板
- 4 成長室雰囲気
- 5 H₂ポンプ
- 6 DMZnポンプ
- 7 DMSeポンプ
- 8 DMSポンプ
- 9 Cp₂Mgポンプ
- 10～15、17 流量制御計
- 16 圧力計
- 18、19 ブロックバルブ
- 20 排気ポンプ
- 21 回転制御系
- 22、23 除害装置
- 101 半導体成長装置

*

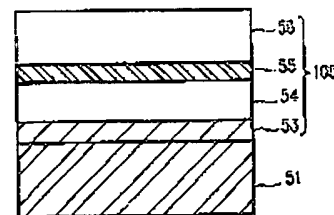
【図3】



【図4】



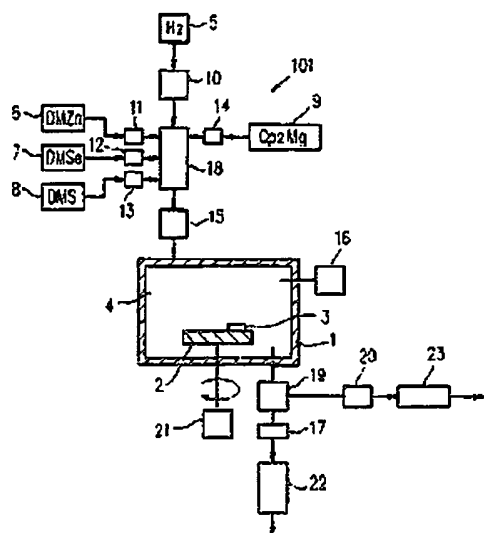
【図6】



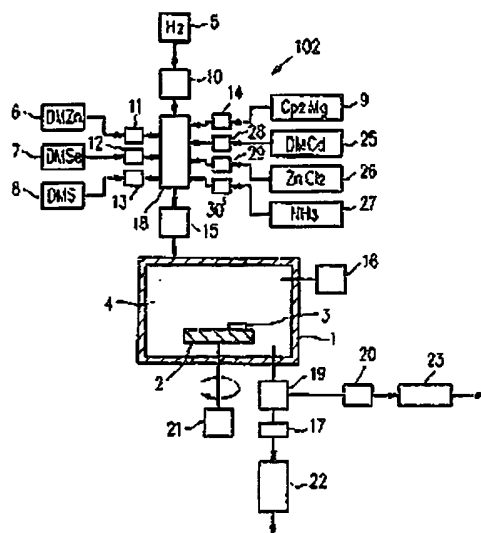
(10)

特開平 7-235505

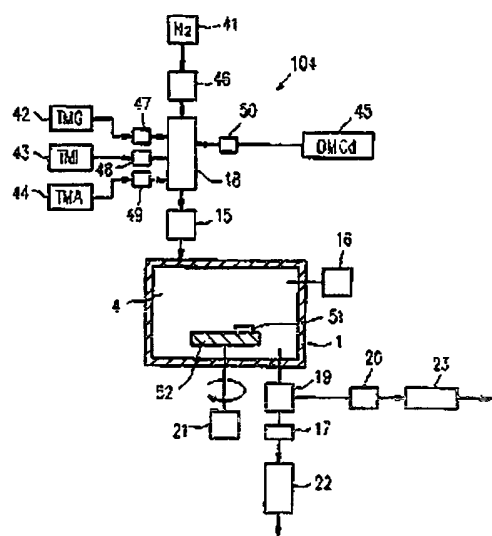
【図 1】



【図 2】



【図 5】



【図 7】

